

PROPYLENE-BASED RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP2000344978
Publication date: 2000-12-12
Inventor: SUGITA YASUHISA; SAEKI TAKASHI; NAKAJIMA HIROTAKE; NAKAGAWA SUSUMU; MIHASHI KENICHI; OBATA HIROSHI
Applicant: IDEMITSU PETROCHEM CO LTD
Classification:
- international: C08L23/12; C08J3/20; C08K3/00; C08L53/00
- european:
Application number: JP20000076711 20000317
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2000344978

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in rigidity, impact resistance, flowability and appearance and useful for automotive parts, home electronics parts, household appliance parts, etc., by including each specific two groups of propylene polymers.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) 60-80 wt.% of propylene homopolymer and/or propylene-ethylene block copolymer having such characters as to be described in (a1), (a2) or the like and (B) 40-20 wt.% of a propylene-ethylene block copolymer having such characters as to be described in (b1), (b2) or the like. (a1) xylene insolubles is 90-100 wt.%, and (a2) the stereoregularity index of the fraction insoluble to both xylene and boiling n-heptane is $\geq 96.5\%$; and (b1) xylene insolubles is 70-90 pts.wt., and (b2) the stereoregularity index of the fraction insoluble to both xylene and boiling n-heptane is $\geq 96.5\%$.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-344978

(P2000-344978A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 23/12		C 0 8 L 23/12	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	C E S	C 0 8 J 3/20	C E S Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	
// (C 0 8 L 23/12			

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-76711(P2000-76711)
(22) 出願日 平成12年3月17日(2000. 3. 17)
(31) 優先権主張番号 特願平11-84339
(32) 優先日 平成11年3月26日(1999. 3. 26)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183657
出光石油化学株式会社
東京都墨田区横綱一丁目6番1号
(72) 発明者 杉田 泰久
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(72) 発明者 佐伯 幸
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(72) 発明者 中島 弘貴
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(72) 発明者 中川 将
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(74) 代理人 100081765
弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高剛性、高衝撃性、高流動性、および良外観にすぐれたプロピレン系樹脂組成物およびその製造法を提供する。

【解決手段】特定の性状を有する二つのプロピレン重合体100重量部に特定のエラストマー0～50重量部、および無機充填材0～50重量部からなるプロピレン系樹脂組成物であり、一種または二種類以上のプロピレン重合体群からなる二つの重合体群を熔融混練する際に、ベースポリマーを形成するプロピレン単独重合部と分散相を形成するプロピレン非晶部の粘度差が小さい場合には他方の重合体群を熔融混練した後に直接、添加して熔融混練し、粘度差が大きい場合にはそれぞれの重合体群ごとに熔融混練をした後、それらをさらに熔融混練する製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記(A-1)成分と(A-2)成分からなるプロピレン系樹脂組成物。

(A-1): 下記(a1)~(a5)の性状を有するプロピレン単独重合体及び/又はプロピレン-エチレンブロック共重合体60~80質量%

(a1) キシレン不溶成分量が90~100質量%である

(a2) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が96.5%以上である

(a3) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{i-c}$ が0.6~1.1dl/gである

(a4) (A-1)成分がプロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合には、キシレン可溶成分中のエチレン量が15~45質量%である

(a5) (A-1)成分がプロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合には、キシレンに可溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{i-a}$ が2.5~5.0dl/gであり、且つ $[\eta]_{i-a}/[\eta]_{i-c} < 6.5$ である

(A-2): 下記(a'1)~(a'5)の性状を有するプロピレン-エチレンブロック共重合体40~20質量%

(a'1) キシレン不溶部量が70~90質量部である

(a'2) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が96.5%以上である

(a'3) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{i-c}$ が1.1~1.8dl/gである

(a'4) キシレン可溶成分中のエチレン量が15~45質量%である

(a'5) キシレンに可溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{i-a}$ が6.0~10.0dl/gであり、且つ $[\eta]_{i-a}/[\eta]_{i-c} < 6.5$ である

【請求項2】 (A-1)成分が、プロピレン単独重合体、又はプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、プロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合は、 $[\eta]_{i-a}/[\eta]_{i-c} < 4.0$ の性状を有する請求項1に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】 (A-1)成分が、プロピレン-エチレンブロック共重合体を含有し、 $4.0 \leq [\eta]_{i-a}/[\eta]_{i-c} < 6.5$ の性状を有する請求項1に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項4】 L/Dが20~60である同方向回転二軸押出機を用い、(A-1)成分と(A-2)成分を同時に熔融混練して得られる請求項1~3のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項5】 L/Dが20~60である同方向回転二軸押出機を用い、(A-2)成分を予め熔融混練し、次いでこれに(A-1)成分を加えて熔融混練して得られ

る請求項2に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項6】 (A-2)成分をトップフィードし、(A-1)成分をサイドフィードして得られる請求項5に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項7】 L/Dが20~60である同方向回転二軸押出機を用い、(A-1)成分と(A-2)成分をそれぞれ別個に熔融混練して、造粒し、次いでそれらを合わせて熔融混練して得られる請求項3に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【請求項8】 (A) 請求項1~7のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物100質量部と、下記(B)成分からなるエラストマー50質量部以下(ただし、0は含まない)、及び/又は(C)無機充填材50質量部以下(ただし、0は含まない)とからなるプロピレン系樹脂組成物。

(B): 下記(B-1)成分及び/又は(B-2)成分からなるエラストマー

(B-1): 下記(b1)、(b2)の性状を有するエチレン- α -オレフィン系エラストマー

(b1) α -オレフィン量が10~40モル%である

(b2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.9~2.5dl/gである

(B-2): 下記(b'1)、(b'2)の性状を有するスチレン系エラストマー

(b'1) スチレン量が12~50質量%である

(b'2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.1~2.0dl/gである

【請求項9】 (A) 請求項1~7のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物100質量部と、下記(B)成分からなるエラストマー50質量部以下(ただし、0は含まない)、及び/又は(C)無機充填材50質量部以下(ただし、0は含まない)を、L/Dが20~60である同方向回転二軸押出機、又はタンデム型混練機を用いて、熔融混練するプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(B): 下記(B-1)成分及び/又は(B-2)成分からなるエラストマー

(B-1): 下記(b1)、(b2)の性状を有するエチレン- α -オレフィン系エラストマー

(b1) α -オレフィン量が10~40モル%である

(b2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.9~2.5dl/gである

(B-2): 下記(b'1)、(b'2)の性状を有するスチレン系エラストマー

(b'1) スチレン量が12~50質量%である

(b'2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.1~2.0dl/gである

【請求項10】 (A-2)成分を、予めL/Dが20~60である同方向回転二軸押出機を用いて熔融混練して、造粒し、次いでこれに、プロピレン単独重合体、又

はプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、プロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合は、 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 4.0$ の性状を有する(A-1)成分を(A-2)成分と合わせて100質量部になる量、下記(B)成分からなるエラストマーを(A-1)成分と(A-2)成分の合計100質量部に対して50質量部以下(ただし、0は含まない)、及び/又は(C)無機充填材を(A-1)成分と(A-2)成分の合計100質量部に対して50質量部以下(ただし、0は含まない)を加え、タンデム型混練機を用いて、熔融混練するプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(B): 下記(B-1)成分及び/又は(B-2)成分からなるエラストマー

(B-1): 下記(b1)、(b2)の性状を有するエチレン- α -オレフィン系エラストマー

(b1) α -オレフィン量が10~40モル%である

(b2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.9~2.5 dl/gである

(B-2): 下記(b'1)、(b'2)の性状を有するスチレン系エラストマー

(b'1) スチレン量が12~50質量%である

(b'2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.1~2.0 dl/gである

【請求項11】 タンデム型混練機が、異方向回転二軸混練機(ベント部を有し、 L/D が3~20)と単軸押出機(ベント部を有し、 L/D が5~60)若しくは二軸押出機(ベント部を有し、 L/D が5~60)からなる請求項9又は10に記載のプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

【請求項12】 請求項9~11のいずれかに記載の製造方法により得られるプロピレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロピレン系樹脂組成物及びその製造方法に関する。詳しくは、特定の二群のプロピレン重合体群からなるプロピレン系樹脂組成物、並びに該樹脂組成物、エラストマーおよび無機充填材からなるプロピレン系樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】自動車部品、家電部品、住宅設備部品等関連の分野では、高剛性、高衝撃、高流動でかつ外観にすぐれる高性能のポリプロピレンが求められてきた。しかし、このような高性能化ニーズに対して、特性の異なる二種以上のプロピレン系樹脂をブレンドして樹脂組成物を得る方法を用いても均一性を確保することが困難で、そのために耐衝撃性が低下したり、外観が不良になったりして高度に物性バランスをとることが困難であった。

【0003】また、連続重合装置でつくるプロピレン-エチレンブロック共重合体(特開平5-194685号

公報)が提案されているが、ブツ(フィッシュアイ)と呼ばれ不良部分が生じやすく、良外観のものを得ることは困難である。さらに、ブツ(フィッシュアイ)の発生を防ぐために、凝集体に高い剪断応力を与え、減少させる方法(特開平6-339920号公報、特開平9-176230号公報)も提案されているが、樹脂の劣化を招き、物性の低下をもたらす、好ましくない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高剛性、高衝撃性、高流動性、および良外観にすぐれたプロピレン系樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、二種類以上のプロピレン系重合体を熔融混練する際に、熔融混練後に、連続相を形成するプロピレン単独重合部と、分散相を形成する非晶部(より厳密にはエチレン-プロピレン共重合部)の粘度差が小さい方がブツの発生が少ないこと、さらには、それらの粘度差が大きい場合にはそれぞれの重合体ごとに熔融混練をした後、それらを合せてさらに熔融混練する方法が有効であることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成した。本発明の要旨は以下の通りである。

【1】 (A) 下記(A-1)成分と(A-2)成分からなるプロピレン系樹脂組成物。

(A-1): 下記(a1)~(a5)の性状を有するプロピレン単独重合体及び/又はプロピレン-エチレンブロック共重合体60~80質量%

(a1) キシレン不溶成分量が90~100質量%である

(a2) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が96.5%以上である

(a3) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{1-C}$ が0.6~1.1 dl/gである

(a4) (A-1)成分がプロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合には、キシレン可溶成分中のエチレン量が15~45質量%である

40 (a5) (A-1)成分がプロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合には、キシレンに可溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{1-A}$ が2.5~5.0 dl/gであり、且つ $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 6.5$ である

(A-2): 下記(a'1)~(a'5)の性状を有するプロピレン-エチレンブロック共重合体40~20質量%

(a'1) キシレン不溶部量が70~90質量部である

(a'2) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が96.5%以上である

50 (a'3) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも

不溶成分の極限粘度 $[\eta]_{i-c}$ が $1.1 \sim 1.8 \text{ dl/g}$ である

(a' 4) キシレン可溶成分中のエチレン量が $15 \sim 45$ 質量%である

(a' 5) キシレンに可溶成分の極限粘度 $[\eta]_{i-a}$ が $6.0 \sim 10.0 \text{ dl/g}$ であり、且つ $4.0 < [\eta]_{i-a} / [\eta]_{i-c} < 6.5$ である

(2) (A-1)成分が、プロピレン単独重合体、又はプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、プロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合、 $[\eta]_{i-a} / [\eta]_{i-c} < 4.0$ の性状を有する上記(1)に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【0006】(3) (A-1)成分が、プロピレン-エチレンブロック共重合体を含有し、 $4.0 \leq [\eta]_{i-a} / [\eta]_{i-c} < 6.5$ の性状を有する上記(1)に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【0007】(4) L/D が $20 \sim 60$ である同方向回転二軸押出機を用い、(A-1)成分と(A-2)成分を同時に熔融混練して得られる上記(1)～(3)のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物。

【0008】(5) L/D が $20 \sim 60$ である同方向回転二軸押出機を用い、(A-2)成分を予め熔融混練し、次いでこれに(A-1)成分を加えて熔融混練して得られる上記(2)に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【0009】(6) (A-2)成分をトップフィードし、(A-1)成分をサイドフィードして得られる上記(5)に記載のプロピレン系樹脂組成物。

(7) L/D が $20 \sim 60$ である同方向回転二軸押出機を用い、(A-1)成分と(A-2)成分をそれぞれ別個に熔融混練して、造粒し、次いでそれらを合わせて熔融混練して得られる上記(3)に記載のプロピレン系樹脂組成物。

【0010】(8) (A)上記(1)～(7)のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物 100 質量部と、下記(B)成分からなるエラストマー 50 質量部以下(ただし、 0 は含まない)、及び/又は(C)無機充填材 50 質量部以下(ただし、 0 は含まない)とからなるプロピレン系樹脂組成物。

(B): 下記(B-1)成分及び/又は(B-2)成分からなるエラストマー

(B-1): 下記(b1)、(b2)の性状を有するエチレン- α -オレフィン系エラストマー

(b1) α -オレフィン量が $10 \sim 40$ モル%である

(b2) 極限粘度 $[\eta]$ が $0.9 \sim 2.5 \text{ dl/g}$ である

(B-2): 下記(b'1)、(b'2)の性状を有するスチレン系エラストマー

(b'1) スチレン量が $12 \sim 50$ 質量%である

(b'2) 極限粘度 $[\eta]$ が $0.1 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ である

【0011】(9) (A)上記(1)～(7)のいずれかに記載のプロピレン系樹脂組成物 100 質量部と、下記(B)成分からなるエラストマー 50 質量部以下(ただし、 0 は含まない)、及び/又は(C)無機充填材 50 質量部以下(ただし、 0 は含まない)を、 L/D が $20 \sim 60$ である同方向回転二軸押出機、又はタンデム型混練機を用いて、熔融混練するプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(B): 下記(B-1)成分及び/又は(B-2)成分からなるエラストマー

(B-1): 下記(b1)、(b2)の性状を有するエチレン- α -オレフィン系エラストマー

(b1) α -オレフィン量が $10 \sim 40$ モル%である

(b2) 極限粘度 $[\eta]$ が $0.9 \sim 2.5 \text{ dl/g}$ である

(B-2): 下記(b'1)、(b'2)の性状を有するスチレン系エラストマー

(b'1) スチレン量が $12 \sim 50$ 質量%である

(b'2) 極限粘度 $[\eta]$ が $0.1 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ である

【0012】(10) (A-2)成分を、予め L/D が $20 \sim 60$ である同方向回転二軸押出機を用いて熔融混練して、造粒し、次いでこれに、プロピレン単独重合体、又はプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、プロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合は、 $[\eta]_{i-a} / [\eta]_{i-c} < 4.0$ の性状を有する(A-1)成分を(A-2)成分と合わせて 100 質量部になる量、下記(B)成分からなるエラストマーを

(A-1)成分と(A-2)成分の合計 100 質量部に対して 50 質量部以下(ただし、 0 は含まない)、及び/又は(C)無機充填材を(A-1)成分と(A-2)成分の合計 100 質量部に対して 50 質量部以下(ただし、 0 は含まない)を加え、タンデム型混練機を用いて、熔融混練するプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

(B): 下記(B-1)成分及び/又は(B-2)成分からなるエラストマー

(B-1): 下記(b1)、(b2)の性状を有するエチレン- α -オレフィン系エラストマー

(b1) α -オレフィン量が $10 \sim 40$ モル%である

(b2) 極限粘度 $[\eta]$ が $0.9 \sim 2.5 \text{ dl/g}$ である

(B-2): 下記(b'1)、(b'2)の性状を有するスチレン系エラストマー

(b'1) スチレン量が $12 \sim 50$ 質量%である

(b'2) 極限粘度 $[\eta]$ が $0.1 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ である

【0013】(11) タンデム型混練機が、異方向回転二軸混練機(ベント部を有し、 L/D が $3 \sim 20$)と単軸押出機(ベント部を有し、 L/D が $5 \sim 60$)若しくは二軸押出機(ベント部を有し、 L/D が $5 \sim 60$)か

らなる上記〔9〕又は〔10〕に記載のプロピレン系樹脂組成物の製造方法。

【0014】〔12〕上記〔9〕～〔11〕のいずれかに記載の製造方法により得られるプロピレン系樹脂組成物。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明を説明するにあたり、先ず、本発明で用いる分析測定方法について下記する。

【キシレン不溶成分量、可溶成分量の測定】25℃キシレンに対する可溶成分及び不溶成分は、次のようにして取得した。すなわち、まず（1）試料を 5 ± 0.05 g精秤して1000ミリリットルナス型フラスコに入れ、さらにBHT（酸化防止剤） 1 ± 0.05 gを添加したのち、回転子及びバラキシレン 700 ± 10 ミリリットルを投入する。次いで（2）ナス型フラスコに冷却器を取り付け、回転子を作動させながら、 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ のオイルバスでフラスコを 120 ± 30 分間加熱して、試料をバラキシレンに溶解させる。次に、（3）1000ミリリットルビーカーにフラスコの内容物を注いだのち、ビーカー内の溶液をスターラーで攪拌しながら、室温（25℃）になるまで放冷（8時間以上）後、析出物を金網でろ取する。（4）ろ液は、さらにろ紙にてろ過したのち、このろ液を3000ミリリットルビーカーに収容されたメタノール 2000 ± 100 ミリリットル中に注ぎ、この液を室温（25℃）にてスターラーで攪拌しながら、2時間以上放置する。次いで（5）析出物を金網でろ取したのち、5時間以上風乾後、真空乾燥機にて $100 \pm 5^\circ\text{C}$ で240～270分間乾燥して、25℃キシレン可溶成分を回収する。

【0016】一方、（6）上記（3）において金網でろ取した析出物と（4）の操作で得られたろ紙上の析出物を合わせて、再度上記（1）及び（2）の方法に準じてバラキシレンに溶解したのち、3000ミリリットルビーカーに収容されたメタノール 2000 ± 100 ミリリットル中に素早く熱いまま移し、2時間以上スターラーで攪拌後、一晚室温（25℃）にて放置する。次いで（7）析出物を金網でろ取したのち、5時間以上風乾後、真空乾燥機にて $100 \pm 5^\circ\text{C}$ で240～270分間乾燥して、25℃キシレン不溶成分を回収する。25℃キシレンに対する可溶成分の含有量（x）は、試料質量

をA g、前記（5）で回収した可溶成分の質量をC gとすれば、

$$x (\text{質量}\%) = 100 \times C / A$$

で表され、また不溶成分の含有量は $(100 - x)$ 質量%

で表される。
【キシレン不溶で、かつ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性の測定】上記キシレン不溶成分1gをソックスレー抽出器を用いて沸騰n-ヘプタンで6時間抽出し、その後、不溶成分を5時間以上風乾後、真空乾燥機にて $60 \pm 5^\circ\text{C}$ で240～270分間乾燥してキシレ

ンに不溶で、かつ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分を得る。

【0017】なお、上記成分の立体規則性指標は下記の方法により求めた値である。すなわち、25℃キシレンに対する不溶成分の ^{13}C -NMRスペクトルにおいて、メチル炭素のシグナルは、立体規則性の影響により低磁場から高磁場にわたり、mmmm, mmmr, rmmr, mrrr, mmrm+rmmr, rrrr, mrrr, mrrmの9本のピークに分裂して観測される。この9本のうち、ピーク強度の強いmmmm, mmmr, mrrr, mmrm+rmmr, rrrr, mrrmの6本のピークに着目し、該不溶成分の立体規則性指標を次式により算出する。

【0018】立体規則性指標(%) = $L_{\text{mmmm}} \times 100 / (L_{\text{mmmm}} + L_{\text{mmmr}} + L_{\text{mrrr}} + L_{\text{mmrm+rmmr}} + L_{\text{rrrr}} + L_{\text{mrrm}})$

ここで、 L_{mmmm} , L_{mmmr} , L_{mrrr} , $L_{\text{mmrm+rmmr}}$, L_{rrrr} 及び L_{mrrm} は、それぞれ ^{13}C -NMRスペクトルにおけるmmmm, mmmr, mrrr, mmrm+rmmr, mrrr, rrrr及びmrrmのピークのベースラインからの高さである。ただし、mmmmのピークは、化学シフトと強度の異なる複数の離散点から構成されているが、これらの離散点は、いずれも本来のピーク位置（21.86ppm）と一致しない場合がある。その場合、本来のピーク位置の低磁場及び高磁場側の2個の離散点をそれぞれ通る2本の直線を引き、その交点をピーク位置とした。また、mmmrのピークはmmmmの主ピークのテール上に乗っているため、これらのピークのベースラインからの高さは、常法に従って補正を行って求めた。

【極限粘度〔 η 〕の測定】試料をテトラリンに溶解し135℃で測定した。

【MIの測定】JISK7210に準拠して230℃、荷重21.16Nで測定した。

【0019】【キシレン可溶成分中のエチレン量の測定】25℃キシレンに対する可溶成分のエチレン単位含有量は、下記の方法により求めた値である。すなわち、試料の ^{13}C -NMRを測定し、そのスペクトルにおける35～21ppm〔テトラメチルシラン（TMS）化学シフト基準〕領域の7本のピーク強度から、まずエチレン（E）、プロピレン（P）のtriad連鎖分率（モル%）を次式により計算する。

$$f_{\text{EPE}} = [K(T\delta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{\text{PPE}} = [K(T\beta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{\text{EEE}} = [K(S\gamma\delta) / 4T + K(S\delta\delta) / 2T] \times 100$$

$$f_{\text{PPE}} = [K(T\beta\beta) / T] \times 100$$

$$f_{\text{PEE}} = [K(S\beta\delta) / T] \times 100$$

$$f_{\text{PEP}} = [K(S\beta\beta) / T] \times 100$$

$$\text{ただし、} T = K(T\delta\delta) + K(T\beta\delta) + K(S\gamma)$$

$\delta) / 4 + K(S\delta\delta) / 2 + K(T\beta\beta) + K(S\beta\delta) + K(S\beta\beta)$

ここで例えば f_{EPE} はEPE triad連鎖分率(モル%)を、 $K(T\delta\delta)$ は $T\delta\delta$ 炭素に帰属されるピークの積分強度を示す。次に、エチレン単位含有量(質量%)を上記 triad連鎖分率を用いて次式により計算する。

$$\text{エチレン単位含有量(質量\%)} = 28 \{ 3f_{EEE} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} \times 100 / \{ 28 \{ 3f_{EEE} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} + 4 \{ 3f_{PPP} + 2(f_{PPE} + f_{PEP}) + f_{EPE, PEE} \} \}$$

【0020】【第一の発明】第一の発明は、(A)下記(A-1)成分と(A-2)成分からなるプロピレン系樹脂組成物(I)である。

(A-1): 下記(a1)~(a5)の性状を有するプロピレン単独重合体及び/又はプロピレン-エチレンブロック共重合体60~80質量%

(a1) キシレン不溶成分量が90~100質量%である

(a2) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が96.5%以上である

(a3) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{1-c}$ が0.6~1.1dl/gである

(a4) (A-1)成分がプロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合には、キシレン可溶成分中のエチレン量が15~45質量%である

(a5) (A-1)成分がプロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合には、キシレンに可溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{1-A}$ が2.5~5.0dl/gであり、且つ $[\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-c} < 6.5$ である

(A-2): 下記(a'1)~(a'5)の性状を有するプロピレン-エチレンブロック共重合体40~20質量%

(a'1) キシレン不溶部量が70~90質量部である

(a'2) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が96.5%以上である

(a'3) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{1-c}$ が1.1~1.8dl/gである

(a'4) キシレン可溶成分中のエチレン量が15~45質量%である

(a'5) キシレンに可溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{1-A}$ が6.0~10.0dl/gであり、且つ $4.0 < [\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-c} < 6.5$ である

以下、各成分について説明する。

(A-1) プロピレン単独重合体及び/又はプロピレン-エチレンブロック共重合体

本発明において、(A-1)成分は、(a1)~(a5)の性状を有するプロピレン単独重合体及び/又は

ロピレン-エチレンブロック共重合体である。すなわち、(A-1)成分は、①1種のプロピレン単独重合体、②2種以上のプロピレン単独重合体の混合物、③1種のプロピレン-エチレンブロック共重合体、④2種以上のプロピレン-エチレンブロック共重合体の混合物、⑤1種以上のプロピレン単独重合体と1種以上のプロピレン-エチレンブロック共重合体の混合物のいずれであってもよいが、いずれの場合であっても(a1)~(a5)の性状を有するものである。

【0021】(a1) キシレン不溶部量が90~100質量%である。これは、(A-1)成分全体を100質量%としたときの含有量である。キシレン不溶部量が90質量%より少なければ、剛性が低下する。

(a2) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が96.5%以上、好ましくは97.0%以上である。

(a3) キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{1-c}$ が0.6~1.1dl/g、好ましくは0.65~1.0dl/gである。

$[\eta]_{1-c}$ が0.6dl/gより小さければ、耐衝撃性が低下し、1.1dl/gより大きければ流動性が不足してくる。

【0022】(a4) (A-1)成分がプロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合には、キシレン可溶成分中のエチレン量が15~45質量%、好ましくは25~45質量%、さらに好ましくは25~35質量%である。エチレン量が15質量%より少なければ低温耐衝撃性が低下し、45質量%より多ければ耐面衝撃性が低下する。

【0023】(a5) (A-1)成分がプロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合には、キシレンに可溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{1-A}$ が2.5~5.0dl/gであり、かつ $[\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-c} < 6.5$ 、好ましくは $[\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-c} < 6.3$ である

$[\eta]_{1-A}$ が2.5dl/gより小さければフローマーク外観が悪化し、5.0dl/gより大きければ耐面衝撃性が低下する。 $[\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-c} \geq 6.5$ であれば耐面衝撃性が低下し、ブツが現れ、外観が悪化する。

【0024】(A-1)成分としては、プロピレン単独重合体、又はプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、プロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合は、 $[\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-c} < 4.0$ の性状を有することが好ましい。また、(A-1)成分としては、プロピレン-エチレンブロック共重合体を含有し、 $4.0 \leq [\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-c} < 6.5$ の性状を有するものが好ましい。

【0025】(A-2) プロピレン-エチレンブロック共重合体

本発明に用いる(A-2)成分は、下記(a'1)~(a'5)の性状を有するプロピレン-エチレンブロッ

ク共重合体である。すなわち、(A-2)成分は、①1種のプロピレン-エチレンブロック共重合体、②2種以上のプロピレン-エチレンブロック共重合体の混合物のいずれであってもよいが、いずれの場合であっても下記(a'1)~(a'5)の性状を有するものである。

(a'1)キシレン不溶部量70~90質量%である。これは、(A-2)成分全体を100質量%としたときの配合量である。キシレン不溶部量が70質量%より少ないと剛性が低下し、90質量%より多いとフローマークが現れ外観が悪化するし、耐衝撃性も低下する。

(a'2)キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が96.5%以上、好ましくは97.0%以上である。立体規則性指標が96.5%より小さければ、剛性が低下する。

【0026】(a'3)キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{i-c}$ が1.1~1.8dl/g、好ましくは1.3~1.6dl/gである。 $[\eta]_{i-c}$ が1.1dl/gより小さければ、伸び、面衝撃特性、ブツが現れ、外観が悪化し、1.8dl/gより大きければフローマークが現れ外観が悪化する。

【0027】(a'4)キシレン可溶成分中のエチレン量が15~45質量%、好ましくは25~45質量%、さらに好ましくは25~35質量%である。エチレン量が15質量%より少なければ、低温衝撃性が低下し、45質量%より多ければ伸び、耐面衝撃性が低下する。

【0028】(a'5)キシレンに可溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{i-a}$ が6.0~10.0dl/gであり、かつ $4.0 < [\eta]_{i-a} / [\eta]_{i-c} < 6.5$ 、好ましくは $[\eta]_{i-a} / [\eta]_{i-c} < 6.3$ である

$[\eta]_{i-a}$ が6.0dl/gより小さければフローマークが現れ、外観が悪化し、10.0dl/gより大きければ伸び、耐面衝撃性が低下する。 $4.0 \geq [\eta]_{i-a} / [\eta]_{i-c}$ であれば外観を良好に保ち、かつ流動性も良い状態に維持するのは困難であり、 $[\eta]_{i-a} / [\eta]_{i-c} \geq 6.5$ であれば伸び、面衝撃特性、ブツが現れ、外観が悪化する。

【0029】好ましい(A)成分としては、下記のものである。

(A)下記(A-1)成分と(A-2)成分からなるプロピレン系樹脂組成物。

(A-1):下記(a1)~(a5)の性状を有するプロピレン単体重合体及び/又はプロピレン-エチレンブロック共重合体60~80質量%

(a1)キシレン不溶成分量が90~100質量%である

(a2)キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が96.5%以上である

(a3)キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不

溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{i-c}$ が0.6~1.1dl/gである

(a4)(A-1)成分がプロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合には、キシレン可溶成分中のエチレン量が25~45質量%である

(a5)(A-1)成分がプロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合には、キシレンに可溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{i-a}$ が2.5~5.0dl/gであり、且つ $[\eta]_{i-a} / [\eta]_{i-c} < 6.3$ である

(A-2):下記(a'1)~(a'5)の性状を有するプロピレン-エチレンブロック共重合体40~20質量%

(a'1)キシレン不溶部量が70~90質量部である

(a'2)キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が96.5%以上である

(a'3)キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{i-c}$ が1.1~1.8dl/gである

(a'4)キシレン可溶成分中のエチレン量が25~45質量%である

(a'5)キシレンに可溶な成分の極限粘度 $[\eta]_{i-a}$ が6.0~10.0dl/gであり、且つ $4.0 < [\eta]_{i-a} / [\eta]_{i-c} < 6.3$ である

本発明における(A)成分は、上記(A-1)成分60~80質量%と上記(A-2)成分40~20質量%からなる。(A-1)成分が60質量%より小さいと、あるいは(A-2)成分が40質量%より大きいと流動性が低下し、剛性が不足する。(A-1)成分が80質量%より大きいと、あるいは(A-2)成分が20質量%より小さいと耐衝撃性が低下し、フローマークが現れ、外観が悪化する。

【0030】また、上記(A-1)成分および(A-2)成分は、以下に述べる製造方法で得ることができる。本発明に用いる(A-1)成分および(A-2)成分であるプロピレン単体重合体やプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法については、前記条件を満たすポリプロピレン系重合体が得られる方法であればよく、特に制限されず、様々な方法を用いることができる。例えば、重合反応装置の中で、アイソタクチックポリプロピレンを与える重合触媒を用い、各成分が所定の割合になるように段階的に、好ましくは2段で、重合条件を調整することにより、プロピレンを段階的に重合させてプロピレン単体重合体を得たのち、この単体重合体の存在下でさらにプロピレンとエチレンを共重合させる方法などを用いることができる。ここで、段階的に重合条件を変える方法としては、回分式で行ってもよく、連続式で行ってもよい。また、分子量の高い成分を初めに重合したのち、分子量の低い成分を重合し、ポリプロピレンの各成分が所定の割合になるように調整してもよく、初めに分子量の低い成分を重合したのち、分子量の

10

20

30

40

50

高い成分を重合し、ポリプロピレンの各成分が所定の割合になるように調整してもよい。

【0031】重合形式については特に制限はなく、スラリー重合、気相重合、塊状重合、懸濁重合、溶液重合のいずれの方法も用いることができる。重合条件については、各段階とも、重合温度は、通常0～100℃、好ましくは30～90℃の範囲で選ばれ、また重合圧力は、通常常圧～4.5MPa・G、好ましくは1～4.0MPa・Gの範囲で選ばれる。また、いずれの段階においても、重合体の分子量調節は、公知の手段、例えば重合器中の水素濃度を調節することにより行うことができる。

【0032】本発明に用いるポリプロピレン系樹脂の製造において用いられるアイソタクチックポリプロピレンを与える重合触媒としては、様々なものがあるが、例えばマグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体からなる固体触媒成分、及び必要に応じて用いられる結晶性ポリオレフィンから構成される固体成分と、有機アルミニウム化合物と、通常用いられる電子供与性化合物とからなる重合触媒を好ましく挙げることができる。

【0033】〔第二の発明〕本発明の第二の発明は、前記(A-1)成分と(A-2)成分を熔融混練して得られるプロピレン系樹脂組成物に関する。このプロピレン系樹脂組成物は、実質的に前記で述べたプロピレン系樹脂組成物(I)に相当する。第二の発明の一つは、L/Dが20～60である同方向回転二軸押出機を用いて、前記(A-1)成分と(A-2)成分を同時に熔融混練して得られる樹脂組成物である。同時に熔融混練する方法としては、(A-1)成分と(A-2)成分を前記押出機にトップフィードして熔融混練することが好ましい方法として挙げられる。

【0034】また、第二の発明の他の一つは、前記(A-1)成分と(A-2)成分を熔融混練する際に、(A-1)成分の粘度比、混練機及び各成分の混練順序に着目したものである。

【0035】すなわち、L/Dが20～60である同方向回転二軸押出機を用い、(A-2)成分を予め熔融混練し、次いでこれに、プロピレン単体重合体、又はプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、プロピレン-エチレンブロック共重合体を含有する場合は、 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 4.0$ の性状を有する(A-1)成分を加えて熔融混練して得られるプロピレン系樹脂組成物である。具体的には、前記の押出機を用い、(A-2)成分をトップフィードし、(A-1)成分をサイドフィードして得られるプロピレン系樹脂組成物が好ましいものとして挙げられる。 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} \geq 4.0$ であると、ブツが発生し、樹脂組成物の物性の低下や外観の悪化に繋がる恐れがある。

【0036】さらに、第二の発明の他の一つは、L/Dが20～60である同方向回転二軸押出機を用い、プロ

ピレン-エチレンブロック共重合体を含有し、 $4.0 \leq [\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} < 6.5$ の性状を有する(A-1)成分と(A-2)成分をそれぞれ別個に熔融混練して、造粒し、次いでそれらを合わせて熔融混練して得られるプロピレン系樹脂組成物である。 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C} \geq 6.5$ であると、十分に熔融混練されず、主に極限粘度の高い成分が分散せずにブツとなり、得られる樹脂組成物の耐衝撃性等の機械的物性の低下や外観不良の原因となる恐れがある。

【0037】前記のいずれの発明においても、押出機としては、ベント部を一つ以上持つ事が、低分子量成分、揮発成分がプロピレン系樹脂組成物に混入し難くなるためさらに好ましい。前記同方向回転二軸押出機を用いることが好ましい他の理由は、ブツ低減と混合の均一化の性能に優れるからである。また、L/Dとしては、20～60、好ましくは20～50である。L/Dが20～60を外れると、不必要な動力消費の原因となったり、樹脂が発熱し、品質低下を起こす恐れがあり、均一な混練と充分な昇圧が得られない場合がある。

【0038】第二の発明は、以上のようなプロピレン系樹脂組成物であるが、このような樹脂組成物のなかでも、より好ましい形態について述べると、(A-1)成分と(A-2)成分を熔融混練して(A)成分を製造する際に、(A-1)成分中のプロピレン単体重合体及び/又はプロピレン-エチレンブロック共重合体から選ばれる一種又は二種以上の組み合わせからなる重合体群における、 $[\eta]_{1-A}/[\eta]_{1-C}$ の比に応じて、各成分の熔融混練する順序をつけることが重用であると言える。このことによつて、より均一で高品質の好ましいプロピレン系樹脂組成物を得ることができるのである。

【0039】〔第三の発明〕本発明の第三の発明は、(A)前記のプロピレン系樹脂組成物100質量部と、下記(B)成分からなるエラストマー50質量部以下(ただし、0は含まない)、及び/又は(C)無機充填材50質量部以下(ただし、0は含まない)とからなるプロピレン系樹脂組成物。

(B)：下記(B-1)成分及び/又は(B-2)成分からなるエラストマー

(B-1)：下記(b1)、(b2)の性状を有するエチレン- α -オレフィン系エラストマー

(b1) α -オレフィン量が10～40モル%である

(b2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.9～2.5dl/gである

(B-2)：下記(b'1)、(b'2)の性状を有するスチレン系エラストマー

(b'1) スチレン量が12～50質量%である

(b'2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.1～2.0dl/gである

以下、各成分について説明する。

(A)成分

10

20

30

40

50

(A)成分は、前記のプロピレン系樹脂組成物(1)100質量部である。

(B)成分

(B-1)エチレン- α -オレフィン系エラストマー
本発明に用いる(B-1)成分は、エチレン- α -オレフィン系エラストマーの一種または二種以上の組み合わせからなり、いずれも下記性状(b1)~(b2)を有していることが必要である。なお、 α -オレフィンは、炭素数3~16の α -オレフィンを用いることができるが中でもプロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン-1が好ましい。

(b1) α -オレフィン量が10~40モル%である。エチレン- α -オレフィン系エラストマー中の α -オレフィン量はNMR法により分析測定した値であり、 α -オレフィン量が10モル%より少なければ耐衝撃性が低下し、40モル%より多ければ剛性が低下する。

【0040】(b2)極限粘度 $[\eta]$ が0.9~2.5dl/g、好ましくは1.2~2.0dl/gである。

$[\eta]$ が0.9dl/gより小さければ耐衝撃性が低下し、フローマークが現れ、外観が悪化する。一方、2.5dl/gより大きければブツが現れ、外観が悪化する。なお、上記エチレン- α -オレフィン系エラストマーは、通常、チタン系触媒、バナジウム系触媒、クロム系触媒、メタロセン系触媒のいずれかを使って、リビングアニオン重合ほか公知の方法で製造される。

【0041】(B-2)スチレン系エラストマー

本発明に用いる(B-2)成分は、スチレン系エラストマーの一種または二種以上の組み合わせからなり、具体的にはスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物(SEB)、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物(SEP)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体の水素添加物(SEPS)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の水素添加物(SEBS)等スチレン-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物等が挙げられ、いずれも下記性状(b'1)~(b'2)を有していることが必要である。

(b'1)スチレン量が12~50質量%、好ましくは12~35質量%である。

【0042】スチレン系エラストマー中のスチレン量は、NMR法により分析測定した値であり、スチレン量が12質量%より少なければ剛性が低下し、50質量%より多ければ衝撃特性が低下する。

【0043】(b'2)極限粘度 $[\eta]$ が0.1~2.0dl/g、好ましくは0.4~1.6dl/gである。 $[\eta]$ が0.1dl/gより小さければフローマークが現れ、外観が悪化する。一方、2.0dl/gより大きいとブツが現れて外観が悪化する。なお、上記スチレン系エラストマーは、例えばチタン系触媒を用いて、スチレン-ブタジエンブロック共重合体を重合した後、

水素で水添処理して製造される。(B)成分としては、上記(B-1)成分及び/又は上記(B-2)成分が0~50質量部である。なお、(B-1)成分と(B-2)成分の比率には特に制限ない。(B)成分は必要に応じて配合されるが、50質量部を超える場合は剛性が低下する。

【0044】(C)無機充填材

本発明において、無機充填材を0~50質量部用いることができる。すなわち、必要に応じて配合し、50質量部を超えると耐衝撃性が低下し、外観も悪化する。無機充填材としては、具体的には、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレイ、パイロフィライト、セリサイト、ウオラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填材、マイカなどのフレーク状充填材、塩基性硫酸マグネシウムウイスカー、チタン酸カルシウムウイスカー、硼酸アルミニウムウイスカー、セピオライト、ゾノトライト、チタン酸カリ、エラストダイトなどの繊維状充填材、ガラスバルーン、フラッシュバルーンなどのバルーン状充填材などを用いることができる。これらの中でも、タルクが好ましく、特に平均粒径6 μ m以下の微粉末タルクが好ましい。なお、平均粒径の測定は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置により測定した。

(配合)本発明のプロピレン系樹脂組成物(11)は、通常、各成分を同時に、ヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどを用いて混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサーなどで溶融混練することにより得ることができる。

【第四の発明】本発明の第四の発明は、(A)前記のプロピレン系樹脂組成物100質量部と、下記(B)成分からなるエラストマー50質量部以下(ただし、0は含まない)、及び/又は(C)無機充填材50質量部以下(ただし、0は含まない)を、L/Dが20~60である同方向回転二軸押出機、又はタンデム型混練機を用いて、溶融混練するプロピレン系樹脂組成物の製造方法である。

(B):下記(B-1)成分及び/又は(B-2)成分からなるエラストマー

(B-1):下記(b1)、(b2)の性状を有するエチレン- α -オレフィン

系エラストマー(b1) α -オレフィン量が10~40モル%である

(b2)極限粘度 $[\eta]$ が0.9~2.5dl/gである

(B-2):下記(b'1)、(b'2)の性状を有す

るスチレン系エラストマー

(b' 1) スチレン量が12~50質量%である

(b' 2) 極限粘度 $[\eta]$ が0.1~2.0dl/gである

第四の発明において、(B)成分、および(C)成分は、(A-1)成分、(A-2)成分を前記に述べたように熔融混練する際、同時に、混練する途中に、あるいは混練した後のいずれに加えてもよいが、好ましい製造方法としては、(A-2)成分を、予めL/Dが20~60である同方向回転二軸押出機を用いて熔融混練し、造粒し、次いでこれに、プロピレン単独重合体であるか、又は $[\eta]_{1.1}/[\eta]_{1.2} < 4.0$ の性状を有するプロピレン-エチレンブロック共重合体である(A-1)成分を(A-2)成分と合わせて100質量部になる量、(B)前記(B-1)成分及び/又は(B-2)成分からなるエラストマー50質量部以下(ただし、0は含まない)、及び(C)前記無機充填材50質量部以下(ただし、0は含まない)を加え、タンデム型混練機を用いて、熔融混練するプロピレン系樹脂組成物の製造方法である。

【0045】このようにして得られたプロピレン系樹脂組成物は、通常の混練方法である各成分をすべて同時に混練する方法に比べ、伸び率や耐衝撃強度が増し、ブツの発生が抑えられて外観良好な成形品が得られる。

【0046】同方向回転二軸押出機としては、前記〔第二の発明〕におけるものと同様なものが挙げられる。前記のタンデム型混練機としては、異方向回転二軸混練機(ベント部を有し、L/Dが3~20)と単軸押出機(ベント部を有し、L/Dが5~60)若しくは二軸押出機(ベント部を有し、L/Dが5~60)からなるものが好ましい。

【0047】混練押出機の場合は、材料中の揮発分を除去するためのベント部が一つ以上設けられていること、材料の均一化に効果的な混練部と押出に必要な昇圧部が付帯している機構を有しているものが好ましい。具体的にはトップフィーダーのほかサイドフィーダー付きの連続式押出機がよい。さらに連続式押出機のL/Dが20~60程度であるのが好ましい。複数の押出機及び/または混練機の組み合わせからなる押出機においては、それぞれのL/Dの合計が8~80程度であるのが好ましい。L/Dが80より大きいと不必要な動力消費の原因となり、樹脂が発熱し、品質低下を起こしかねない場合があり、また、8より小さいと均一な混練と充分な昇圧が得られない場合がある。サイドフィーダーは、通常、トップフィーダーから供給された樹脂が熔融されて混練された後の位置に設けられており、本発明の(A-2)成分をトップフィーダーから供給し、予め熔融混練した(A-1)成分ないし熔融混練前の(A-1)成分そのものをサイドフィーダーから供給することにより、本発明の順序づけた熔融混練を行うことができる。

【0048】本発明のプロピレン系樹脂組成物を製造する方法としては、具体的に以下の熔融混練方法を用いることができる。

(1) 同方向回転二軸押出機(ベント部が一つ以上設けられ、L/Dが20~60)を用いて、(A-1)成分と(A-2)成分および、必要に応じて(B)成分を、トップフィードして熔融混練し、造粒した後、異方向回転二軸混練機と単軸押出機若しくは二軸押出機からなるタンデム型混練機(ベント部が一つ以上設けられ、それぞれのL/Dの合計が20~60)を用いて、さらに、必要に応じて(B)エラストマー及び/又は(C)無機充填材を合わせて熔融混練し、造粒して得る。

(2) 同方向回転二軸押出機(ベント部が一つ以上設けられ、L/Dが20~60)を用いて、(A-2)成分および、必要に応じて(B)成分をトップフィードし、(A-1)成分および、必要に応じて(B)成分をサイドフィードして熔融混練し、造粒した後、異方向回転二軸混練機と単軸押出機若しくは二軸押出機からなるタンデム型混練機(ベント部が一つ以上設けられ、それぞれのL/Dの合計が20~60)を用いて、さらに必要に応じて(B)エラストマー及び/又は(C)無機充填材を合わせて熔融混練し、造粒して得る。

(3) (A-1)成分と(A-2)成分および、必要に応じて(B)成分をそれぞれ別個に予め、同方向回転二軸押出機(ベント部が一つ以上設けられ、L/Dが20~60)のトップフィードに供給し、熔融混練し、造粒した後、それらのポリマー造粒品に、さらに、必要に応じて(B)エラストマー及び/又は(C)無機充填材を加えて、異方向回転二軸混練機と単軸押出機若しくは二軸押出機からなるタンデム型混練機(ベント部が一つ以上設けられ、それぞれのL/Dの合計が20~60)を用いて、熔融混練し、造粒して得る。

【0049】なお、押出量、回転数については、混練品の均一性の状態に応じて、混練を強めたい場合には、押出量を低くする及び/または回転数を高くする等の変更を行っても構わない。また、シリンダー設定温度については、混練樹脂温度を低くしたい場合には、設定温度を低くしても構わない。

【第五の発明】本発明の第五の発明は、前記の製造方法により得られるプロピレン系樹脂組成物である。このプロピレン系樹脂組成物は、実質的に前記で述べたプロピレン系樹脂組成物(II)に相当する。

【0050】なお、前記プロピレン系樹脂組成物(I)及びプロピレン系樹脂組成物(II)には、必要に応じてさらに酸化防止剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、造核剤、滑剤、帯電防止剤、顔料等各種添加物を配合してもよい。

【0051】

【実施例】本発明について、更に、実施例を用いて詳細に説明する。実施例で用いる各種評価試験の内容を以下

に説明する。

〔機械的強度物性評価用テストピース〕曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度、引張伸び率、落錐衝撃強度（面衝撃）の物性評価用テストピースは、FANUC社製の α 100B射出成形機を用い、樹脂温度220℃、金型温度45℃にて作成した。なお、テストピースは、25℃、50%RH中で一週間状態調整したのち、各評価試験を行った。

（曲げ弾性率）測定装置として、（株）オリエンテック社製ABM/RTA-500を使用し、127mm×12.7mm×3.2mmのテストピースを用い、23℃、スパン60mm、テスト・スピード5mm/分で測定する。

（アイゾット衝撃強度）東洋精機全自動アイゾット試験機を使用し、ASTMD256に準拠して室温23℃で測定する。

（引張伸び）（株）オリエンテック社製TonsilonATM-500を用いて、ASTM-1号引張ダンベルを使用し、23℃、チャック間距離115mm、引張速度が50mm/分にて測定する。

（落錐衝撃強度（面衝撃））島津製作所製ハイドロショットHTM-1を使用し、テストピース75×75×3mmを用いて、-30℃、荷重3.76kg、ロードセル径が1/2インチφ、受け台が1インチφで速度5.0m/秒で測定する。

〔フローマーク評価用テストピース〕東芝機械製I200CN射出成形機を用いて、樹脂温度240℃、金型温度45℃にてテストピース（420×100×2mm）を作成した。このテストピースを光の入射角と反射角を共に60度に保ち、目視評価し、以下に示す4段階評価した。◎及び○を良とし、それ以外は不良とした。

◎：流動末端エッジ部によりよく見える程度にかすかに濃淡模様のあるレベル○：流動末端エッジ部に濃淡模様のあるレベル

△：テストピース中央から流動末端エッジ部にかけてフローマークが発生し、流動末端エッジ部で濃淡模様が連続しているレベル

×：テストピースの中央よりゲート側から流動末端エッジ部にかけてフローマークが発生し、テストピース中央から流動末端エッジ部にかけて濃淡模様が連続しているレベル

〔ブツ外観評価用テストピース〕落錐衝撃強度の測定用テストピース75×75×3mmについて、ルーペを用いて、200μm以上のブツの数をカウントし、外観評価を5段階に評価した。◎及び○が優れている。

◎：0～2個/1000cm²

○：3～5個/1000cm²

△：5～10個/1000cm²

×：10～30個/1000cm²

××：31個以上/1000cm²

〔ウエルド外観評価〕東芝機械IS-100ENを用いて、JIS-1号引張ダンベルを樹脂温度220℃、金型温度45℃にて成形する。樹脂はダンベル両末端より充填し、ダンベル中央にウエルドが発生するようにした。なお、評価基準は以下のとおりである。

○：良く観察しないとウエルドラインが見えないレベル、

×：良く観察しなくてもウエルドラインが見えるレベル、

〔実施例で用いるプロピレン重合体の合成〕

<第一のプロピレン重合体群>

〔a1-①〕

（触媒の調製）

（1）マグネシウム化合物の調製

内容積6リットルの攪拌機付きのガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換し、これにエタノール（和光純薬

（株）製、試薬特級）約2400g、ヨウ素（和光純薬（株）製、試薬特級）16g及び平均粒径350μmの顆粒状金属マグネシウム160gを仕込み、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで、加熱下で反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状物生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物（固体生成物）を得た。

（2）固体触媒成分の調製

窒素がすでに十分に置換した内容積500ミリリットルのガラス製三口フラスコに、上記（1）で得られたマグネシウム化合物16g、精製n-ヘプタン80ミリリットル、四塩化ケイ素2.4ミリリットル及びフタル酸ジエチル2.3ミリリットルを仕込んだ。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン77ミリリットルを投入し、110℃で2時間反応させた後、さらに四塩化チタン122ミリリットルを加え、110℃で2時間反応させ、次いで精製n-ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

（3）予備重合触媒の調製

5リットルのガラス製攪拌機及び温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブ（4A）及び窒素バブリングにより、脱水されたn-ヘプタンを窒素気流下で4リットル投入した後、常温（25℃）にて、まずトリエチルアルミニウム（TEA）26.8ミリモル、次にジシクロベンチルジメトキシシラン（DCPDMS）

2.5ミリモル、更に上記（2）で得られた固体触媒成分をTi原子当たり5.3ミリモル（14.9g-固体触媒）を攪拌しながら添加した。次に攪拌しながら常温にてプロピレンを連続投入し、固体触媒当たり0.3倍量のプロピレンが生成するように実施し、これを予備重合触媒として以下の重合に使用した。

（4）重合

よく窒素置換し、乾燥した10リットルの耐圧オートクレーブにモレキュラーシーブでよく脱水されたn-ヘプ

タン6リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いでトリエチルアルミニウム(TEA)7.5ミリモル及びDCPDMS0.5ミリモルを加えた後、80℃にて窒素をプロピレンで置換後、水素0.45MPa・Gを精密ゲージにて導入し、さらにプロピレンを0.8MPa・Gになるまで攪拌しながら導入した。

【0052】次に、上記(3)で得られた予備重合触媒をTi原子換算で0.05ミリモル仕込んだ後、0.8MPa・Gになるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を80℃に保持して2時間反応を行った。得られたスラリーの溶媒をエバポレータで減圧留去した後、真空乾燥してポリマー1600gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第1表に示した。

【a1-②】【a1-①】の(4)の重合において、水素量を0.45MPa・Gから0.28MPa・Gに変えたこと以外は同様の操作を行って、ポリマー2120gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第1表に示した。

【a1-③】【a1-①】の(4)の重合において、水素量を0.45MPa・Gから0.32MPa・Gに変えたこと以外は同様の操作で反応を行った後、引き続きオートクレーブ内をプロピレンで置換し、水素を0.05MPa・G導入した。エチレン/プロピレンを流量比0.35/1.0で連続的に導入し、圧力0.5MPa・G、57℃で20分間重合を行った。大気圧まで脱圧し、n-ヘプタンを含む重合パウダーをステンレスの400メッシュの金網を用いて57℃で分離、さらに57℃のn-ヘプタン4リットルを用いて30分間攪拌洗浄後、再び400メッシュでパウダーを分離し、乾燥させてポリマー2220gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第1表に示した。

【a1-④】【a1-①】の(4)の重合において、水素量を0.45MPa・Gから0.36MPa・Gに変えたこと以外は同様の操作で反応を行って、ポリマー1980gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第1表に示した。

【a1-⑤】【a1-①】の(4)の重合において、水素量を0.45MPa・Gから0.5MPa・Gに、用いるシラン化合物をDCPDMSからシクロヘキシルジメチルジメトキシシラン(CHMDMS)に変えたこと以外は同様の操作で反応を行って、ポリマー1440gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第1表に示した。

【a1-⑥】【a1-③】の(4)の重合において、第一段階の反応を終えた後、引き続きオートクレーブ内をプロピレンで置換し、水素を0.05MPa・Gから0.04MPa・Gに変えて導入した以外は同様の操作で反応を行って、ポリマー2230gを得た。得られた

ポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第1表に示した。

【0053】なお、前記第一のプロピレン重合体群における重合体【a1-⑤】は、キシレンに不溶で且つ沸騰n-ヘプタンにも不溶な成分の立体規則性指標が95%である点及び $[\eta]_{\text{THF}}$ が0.58(dl/g)である点で(A-1)成分から外れることが第1表より明らかである。また、以下に述べる実施例4、実施例5、実施例6及び比較例2、比較例5、比較例6においては、

(A-1)成分として前記第一のプロピレン重合体群から二つの重合体を選択し、第2表に示す配合割合にて溶融混練して得られる重合体を用いた。これらの重合体の特性値を第2表に示す。

<第二のプロピレン重合体群>

【a2-①】

(プロピレン部)内容積5リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブに、ポリプロピレンパウダーを30g投入し、系内を窒素ガスで充分置換した後、トリエチルアルミニウム2.0ミリモル、DCPDMS0.5ミリモル及び前記固体触媒成分をチタン原子換算で0.01ミリモル投入し、水素0.4MPa・Gおよびプロピレン2.4MPa・Gを導入し、全圧2.8MPa・Gとした。70℃において全圧2.8MPa・Gを保つように連続的にプロピレンを導入して60分間重合を行った。

(プロピレン-エチレン共重合部)引き続き系内の反応ガスをバージした後、水素は導入せずエチレンとプロピレンを容積比3.5/6.5でフィードし、全圧を1.5MPa・Gとして60℃で40分間重合を行うことによりポリプロピレンブロック共重合体650gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第3表に示した。

【a2-②】

(プロピレン部)【a2-①】において、水素を0.4MPa・Gから0.7MPa・Gに、プロピレンを2.4MPa・Gから2.1MPa・Gに変えたこと以外は同様の操作を行った。

(プロピレン-エチレン共重合部)【a2-①】において、エチレンとプロピレンの容積比を3.5/6.5から4.5/5.5に、反応時間を40分間から20分間に変えたこと以外は同様の操作を行い、ポリプロピレンブロック共重合体620gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第3表に示した。

【a2-③】

(プロピレン部)【a2-①】において、水素を0.4MPa・Gから0.7MPa・Gに、プロピレンを2.4MPa・Gから2.1MPa・Gに変えたこと以外は同様の操作を行った。

(プロピレン-エチレン共重合部)【a2-①】におい

て、反応時間を40分間から45分間と変えたこと以外は同様の操作を行い、ポリプロピレンブロック共重合体670gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第3表に示した。

〔a2-④〕

（プロピレン部）〔a2-①〕において、水素を0.4MPa・Gから0.5MPa・Gに、プロピレンを2.4MPa・Gから2.3MPa・Gに変えたこと以外は同様の操作を行った。

（プロピレン-エチレン共重合部）〔a2-①〕において、重合温度を60℃から40℃に、反応時間を40分間から50分間と変えたこと以外は同様の操作を行い、ポリプロピレンブロック共重合体640gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第3表に示した。

〔a2-⑤〕

（プロピレン部）〔a2-①〕において、水素を0.4MPa・Gから0.9MPa・Gに、プロピレンを2.4MPa・Gから1.9MPa・Gに変えたこと以外は同様の操作を行った。

（プロピレン-エチレン共重合部）〔a2-①〕において、エチレンとプロピレンの容積比を3.5/6.5から3.0/7.0に、反応時間を40分間から50分間と変えたこと以外は同様の操作を行い、ポリプロピレンブロック共重合体670gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第3表に示した。

〔a2-⑥〕

（プロピレン部）〔a2-①〕において、水素を0.4MPa・Gから0.5MPa・Gに、プロピレンを2.4MPa・Gから2.3MPa・Gに変えたこと以外は同様の操作を行った。

（プロピレン-エチレン共重合部）〔a2-①〕において、新たに水素を0.01MPa・Gを加え、エチレンとプロピレンの容積比を3.5/6.5のままで1.49MPa・Gを加え、全圧を1.50MPa・Gに維持し、反応時間を40分間から45分間と変えたこと以外は同様の操作を行い、ポリプロピレンブロック共重合体640gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第3表に示した。

〔a3-①〕〔a1-③〕において、プロピレン重合部の製造段階で水素を0.32MPa・Gから0.55MPa・Gに、プロピレン-エチレン共重合部の製造段階で水素を0.05MPa・Gから0.001MPa・Gに、エチレン/プロピレンの流量比を0.35/1.0から0.4/1.0に変えたこと以外は同様の操作を行い、ポリプロピレンブロック共重合体1490gを得た。得られたポリマーを使ってポリマーの分別試験を行い、その特性値を第2表に示した。

〔0054〕なお、前記第二のプロピレン重合体群にお

ける重合体〔a2-④〕は、 $[\eta]_{\text{A-1}}/[\eta]_{\text{A-2}}$ が7.3である点で（A-2）成分から外れることが第3表より明らかである。同じく、〔a2-⑤〕は、キシレンに不溶量が67.0質量%である点及び $[\eta]_{\text{A-2}}$ が1.0（dl/g）である点で（A-2）成分から外れることが第3表より明らかである。同様に、〔a2-⑥〕は、 $[\eta]_{\text{A-1}}$ が5.0（dl/g）である点で（A-2）成分から外れることが第3表より明らかである。

〔0055〕一方、〔a3-①〕は、（A-1）成分にも（A-2）成分にも該当しない重合体であることが第2表より明らかである。

【実施例で用いるエチレン-α-オレフィン系エラストマー及びスチレン系エラストマー】実施例で用いたエチレン-α-オレフィン系エラストマーは下記の4種類であり、その特性値を第4表に示す。

〔b1-①〕デュポン・ダウエラストマー株式会社製エンゲージEG-8180

〔b1-②〕EXXON Chemical社製エグザクトEX5008

20 〔b1-③〕EXXON Chemical社製エグザクトEX4003

〔b1-④〕JSR株式会社製JSR EP02P

実施例で用いたスチレン系エラストマーは下記3種類であり、その特性値を第5表に示す。

〔b2-①〕株式会社クラレ製セプトン2004

〔b2-②〕SHELL Chemical社製クレイトンG1657

〔b2-③〕SHELL Chemical社製クレイトンG1652

前記のなかで、〔b2-③〕が、α-オレフィン（1-ブテン）の量が8.2モル%である点において（B）成分から外れることが明らかである。

【実施例で用いる無機充填材】実施例で用いた無機充填材としては、下記1種類であり、その特性値を第5表に示す。

〔c-①〕浅田製粉株式会社製タルクFFR

【実施例で用いる混練方法】

〔混練1〕第一のプロピレン重合体群から選ばれたポリマー、第二のプロピレン重合体群から選ばれたポリマーを同方向回転二軸押出機（ベント部が一つ設けられ、L/Dが35、押出量が30kg/時間、回転数が300rpm、シリンダー設定温度が200℃）のトップフィードに供給し、熔融混練して造粒した後、エラストマー、無機充填材を含ませる場合は、異方向回転二軸混練機と単軸押出機からなるタンデム型混練機（ベント部が一つ設けられ、それぞれのL/Dの合計が23、押出量が120kg/時間、回転数が800rpm、シリンダー設定温度が200℃）を用いて、そのポリマー造粒品にエラストマー、必要に応じて更に、無機充填材を加えて、同時に熔融混練して、最終製品のプロピレン系樹脂

組成物のペレットを得る混練方法である。

〔混練2〕第二のプロピレン重合体群から選ばれたポリマーを同方向回転二軸押出機（ベント部が一つ設けられ、 L/D が35、押出量が30kg/時間、回転数が300rpm、シリンダー設定温度が200℃）のトップフィードに供給し、第一のプロピレン重合体群から選ばれたポリマーをサイドフィードに供給して熔融混練して造粒した後、エラストマー、無機充填材を含ませる場合は、異方向回転二軸混練機と単軸押出機からなるタンデム型混練機（ベント部が一つ設けられ、それぞれの L/D の合計が23、押出量が120kg/時間、回転数が800rpm、シリンダー設定温度が200℃）を用いて、そのポリマー造粒品にエラストマー、必要に応じて更に、無機充填材を加えて、同時に熔融混練して、最終製品のプロピレン系樹脂組成物のペレットを得る混練方法である。

〔混練3〕第一および第二のプロピレン重合体群から選ばれたポリマーをそれぞれ別個に予め、同方向回転二軸押出機（ベント部が一つ設けられ、 L/D が35、押出量が30kg/時間、回転数が300rpm、シリンダー設定温度が200℃）のトップフィードに供給し、熔融混練し、造粒した後、それらのポリマー造粒品にエラストマー、異方向回転二軸混練機と単軸押出機からなるタンデム型混練機（ベント部が一つ設けられ、それぞれの L/D の合計が23、押出量が120kg/時間、回転数が800rpm、シリンダー設定温度が200℃）を用いて、熔融混練して、最終製品のプロピレン系樹脂組成物のペレットを得る混練方法である。

〔実施例1〕第6表に示す配合表および混練方法に基づき、第一のプロピレン重合体群として〔a1-①〕で示されたポリマー7.5kg、第二のプロピレン重合体群として〔a2-①〕で示されたポリマー2.5kgを同方向回転二軸押出機のトップフィードに供給し、熔融混練して造粒した後、異方向回転二軸混練機と単軸押出機からなるタンデム型混練機を用いて、そのポリマー造粒品にエラストマーとして〔b2-①〕で示されたスチレン系エラストマー3.7kg、さらに、無機充填材として〔c-①〕で示されたタルク4.0kgを加えて、同時に熔融混練して、最終製品のプロピレン系樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットの物性と外観を評価し、第7表に示した。

〔比較例1〕樹脂成分（A成分+B成分）中のゴム量（質量%）が実施例1とほぼ同じになるように、第6表に示す配合組成及び割合に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。実施例1に比べ、やや外観が低下する上に弾性率が低下する。

〔比較例2〕樹脂成分（A成分+B成分）中のゴム量（質量%）が実施例1とほぼ同じになるように、第6表に示す配合組成及び割合に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。なお、〔a1-①〕と〔a1-②〕の2

種類からなるポリプロピレン系樹脂組成物の特性値は第2表に示した。実施例1に比べ、フローマーク外観が低下する。

〔実施例2〕第6表に示す配合組成及び割合に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。

〔比較例3〕樹脂成分（A成分+B成分）中のゴム量（質量%）が実施例2とほぼ同じになるように、第6表に示す配合組成に変えたこと以外は実施例2と同様に行った。実施例2に比べ、ブツ外観が低下する。

〔実施例3〕第6表に示す配合組成及び割合に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。

〔比較例4〕樹脂成分（A成分+B成分）中のゴム量（質量%）が実施例3とほぼ同じになるように、第6表に示す配合組成に変えたこと以外は実施例3と同様に行った。実施例3に比べ、フローマーク外観が低下する。

〔実施例4〕第6表に示す配合組成及び割合に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。なお、〔a1-①〕と〔a1-②〕の2種類からなるポリプロピレン系樹脂組成物の特性値は第2表に示した。

〔実施例5〕混練方法を、混練2に変えたこと以外は実施例4と同様に行った。

〔実施例6〕第6表に示す配合組成及び割合に変えたこと及び混練方法を、混練3に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。なお、〔a1-①〕と〔a1-⑤〕の2種類からなるポリプロピレン系樹脂組成物の特性値は第2表に示した。

〔比較例5〕樹脂成分（A成分+B成分）中のゴム量（質量%）が実施例4とほぼ同じになるように、第6表に示す配合組成に変えたこと以外は実施例4と同様に行った。実施例4に比べ、やや外観が低下する上にアイゾット衝撃強度、落錐衝撃強度、引張伸び率が低下する。

〔実施例7〕第6表に示す配合組成及び割合に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。実施例7は、ゴム成分及びタルクを用いない場合である。

〔比較例6〕樹脂成分（A成分+B成分）中のゴム量（質量%）が実施例7とほぼ同じになるように、第6表に示す配合組成に変えたこと以外は実施例7と同様に行った。なお、〔a1-②〕と〔a1-⑤〕の2種類からなるポリプロピレン系樹脂組成物の特性値は第2表に示した。実施例7に比べ、弾性率、アイゾット衝撃強度、落錐衝撃強度、引張伸び率が低下する。

〔実施例8〕第6表に示す配合組成及び割合に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。

〔比較例7〕樹脂成分（A成分+B成分）中のゴム量（質量%）が実施例8とほぼ同じになるよう第6表に示す配合組成（〔a3-①〕を使用）に変えたこと及び混練方法を以下に示す以外混練4に変えたこと以外は実施例8と同様に行った。ここで用いるポリマー〔a3-①〕は、実施例7で用いる第一および第二のプロピレン重合体群のトータルM1と揃えた。実施例8に比べ、ブ

10

20

30

40

50

ツ外觀、ウエルド外觀が極端に低下する。

〔混練4：比較例7の混練方法〕プロピレン重合体を、ベント部が一つ設けられ、 L/D が35である同方向回転二軸押出機（ベント部が一つ設けられ、 L/D が35、押出量が30kg/時間、回転数が300rpm、シリンダー設定温度が200℃）に供給し、熔融混練し造粒した。そのポリマー造粒品に、エラストマーとタルクを加えたものを、更に異方向回転二軸混練機（ベント部が一つ設けられ、 L/D が23）と単軸押出機（ベント部が一つ設けられ、 L/D が23）からなるタンデム型混練機（押出量が120kg/時間、回転数が800rpm、シリンダー設定温度が200℃）を用いて、熔融混練して、最終製品のプロピレン系樹脂組成物のペレットを得た。

〔比較例8〕比較例8は、比較例7における混練4を以下に述べる混練5に変えたこと以外は実施例8と同様に行った。しかし、比較例7に比べ、ブツ外觀はやや向上*

*するものの、ウエルド外觀が低下したままである。

〔混練5：比較例8の混練方法〕プロピレン重合体を、同方向回転二軸押出機（ベント部が一つ設けられ、 L/D が35、押出量が30kg/時間、回転数が300rpm、シリンダー設定温度が200℃）に供給し、熔融混練し造粒した。そのポリマー造粒品を、更に、この方法にて2回の熔融混練を行なった。そのポリマー造粒品にエラストマーとタルクを加えたものを、更に異方向回転二軸混練機（ベント部が一つ設けられ、 L/D が23）と単軸押出機（ベント部が一つ設けられ、 L/D が23）からなるタンデム型混練機（押出量が120kg/時間、回転数が800rpm、シリンダー設定温度が200℃）を用いて、熔融混練して、最終製品のプロピレン系樹脂組成物のペレットを得た。

〔0056〕

〔表1〕

第1表

		a1-①	a1-②	a1-③	a1-④	a1-⑤	a1-⑥
		♯EPP	♯EPP	ブロックPP	♯EPP	♯EPP	ブロックPP
キシレン不溶部量 (質量%)		99.2	99.7	92.0	99.8	99.0	92.1
キシレン不溶で 且つ沸騰n- ヘプタンに不 溶な成分	立体規則性(%)	97.9	97.5	97.4	97.4	95	97.4
	$(\eta)_{1-c}$ dl/g	0.7	0.9	0.8	0.7	0.68	0.8
	MI g/10分	800	110	230	330	850	230
キシレン可溶部量 質量%		0.8	0.3	8.0	0.2	1.0	7.9
キシレン可溶部中のポリエチレン量 質量%		適用外	適用外	92.0	適用外	適用外	91.5
キシレン可溶部の $(\eta)_{1-A}$ dl/g		適用外	適用外	2.6	適用外	適用外	3.5
$(\eta)_{1-A} / (\eta)_{1-c}$		適用外	適用外	3.3	適用外	適用外	4.7
MI g/10分		800	110	129	330	850	116

〔0057〕

〔表2〕

第2表

		比較例 2	実施例 4 実施例 5 比較例 5	実施例 6	比較例 6	a 3-① ブロッグPP
キシレン不溶部量 質量%		99.5	98.0	97.0	99.2	97.0
キシレン不溶で 且つ沸騰n- ヘフタンに 不溶な成分	立体規則性(%)	97.7	97.6	97.7	96.4	97.3
	$[\eta]_{1-C}$ dl/g	0.8	0.74	0.75	0.65	0.80
	MI g/10分	300	390	400	600	220
キシレン可溶部量 質量%		0.5	4.0	3.9	0.8	3.0
キシレン可溶部中のエチン量 質量%		適用外	31.0	31.4	適用外	37.5
キシレン可溶部の $[\eta]_{1-A}$ dl/g		適用外	2.0	4.8	適用外	7.0
$[\eta]_{1-A} / [\eta]_{1-C}$		適用外	3.51	6.13	適用外	8.8
MI (測定値) g/10分		300	280	300	600	147

注) この表中の比較例 2, 5, 6, 実施例 4~6 の値は 2 種の PP からなる組成物の値を示す。

【0058】

* * 【表3】

第3表

		a 2-①	a 2-②	a 2-③	a 2-④	a 2-⑤	a 2-⑥
		ブロッグPP	ブロッグPP	ブロッグPP	ブロッグPP	ブロッグPP	ブロッグPP
キシレン不溶部量 質量%		75.0	88.0	71.0	88.3	87.0	71.5
キシレン不溶で 且つ沸騰n- ヘフタンに 不溶な成分	立体規則性(%)	97.2	97.5	97.3	97.4	97.2	97.1
	$[\eta]_{2-C}$ dl/g	1.5	1.1	1.3	1.1	1.0	1.3
	MI g/10分	12	45	20	50	80	21
キシレン可溶部量 質量%		25.0	12.0	29.0	11.7	33	28.5
キシレン可溶部中のエチン量 質量%		28.0	38.0	29.0	30.0	24.0	29.5
キシレン可溶部の $[\eta]_{2-A}$ dl/g		6.4	6.9	6.0	8.1	6.2	5.0
$[\eta]_{2-A} / [\eta]_{2-C}$		4.3	6.3	4.4	7.3	6.2	8.0
MI g/10分		2.2	14	2.6	14.8	3.4	3.3

【0059】

50 【表4】

第4表

	b 1 - ①	b 1 - ②	b 1 - ③	b 1 - ④
α-オレフィン種類	オクテン	ブテン	ブテン	ブテン
α-オレフィンの量 (モル%)	14.7	18.4	8.2	19
密度 (g/cm ³)	0.863	0.865	0.885	0.86
[η] (dl/g)	1.7	0.95	0.95	1.35
MI (g/10分)	1.1	17	17	3.2
商品名	インゲージ EG-8180	エクサクト EX5008	エクサクト EX4003	JSR EP02P
供給者名	デモン・ダ イラスター社	EXXON Chemical 社		JSR 社

【0060】

* * 【表5】

第5表の1

	b 2 - ①	b 2 - ②	b 2 - ③
主成分構造	SEPS	SEBS	SEBS
スチレン量 (質量%)	18	13	30
試料 [η] (dl/g)	0.7	0.8	0.6
MI (g/10分)	4	9	2
商品名	セプトン 2004	クレイトン G1657	クレイトン G1652
供給者名	クラレ	Shell Chemical	

第5表の2

	C - ①
無機充填材 平均粒子径 (μm)	タルク 6
商品名【旭製粉(株)】	FFR

【0061】

【表6】

第8表

		実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	比較例3	実施例3	比較例4
PP 第一 質量 %	a1-①	75	70	50	63	63	75	75
	a1-②			35				
	a1-③							
	a1-④							
	a1-⑤							
	a1-⑥							
PP 第二 質量 %	a2-①	25		15	37	37	25	
	a2-②							
	a2-③							
	a2-④							
	a2-⑤			30				
	a2-⑥							25
ポリ ン系 ゴム	b1-①				20	20		
	b1-②							
	b1-③							
スル ン系 ゴム	b2-①	37	30	40	8	8	34	34
	b2-②							
	b2-③							
ポリ	c-①	40	40	40	30	30	36	36
ゴム成分量 (質量%)		31.6	30.7	31.3	25.3	25.3	30.8	30.7
混練方法		混練1	混練1	混練1	混練1	混練1	混練2	混練2

(ゴム、タルクはPP100質量部に対する配合量：質量部)

【0062】

【表7】

第7表

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 5	実施例 7	比較例 6	実施例 8	比較例 7	比較例 8
PP 第一 質量 %	a1-①	35	35	43	35	60				
	a1-②						10			
	a1-③	35	35		35			75		
	a1-④									
	a1-⑤						50			
	a1-⑥			32						
PP 第二 質量 %	a2-①					40	40			
	a2-②	30	30	25	30			25		
	a2-③									
	a2-④									
	a2-⑤									
	a2-⑥									
スレン 系 ゴム	a3-①								100	100
	b1-①									
	b1-②	30	30	30						
	b1-③				30					
スレン 系 ゴム	b1-④							40	40	40
	b2-①									
	b2-②									
	b2-③									
c-①								40	40	40
ゴム成分量 (質量%)		28.0	28.0	27.3	28.0	10.0	10.0	30.7	30.7	30.7
混練方法		混練1	混練2	混練3	混練1	混練1	混練1	混練1	混練4	混練5

(ゴム、タルクはPP100質量部に対する配合量：質量部)

【0063】

* * 【表8】

第8表の1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	比較例 3	実施例 3	比較例 4	実施例 4
曲げ弾性率(MPa)	2300	2150	2250	2400	2410	2500	2310	1470
アイソット衝撃強度(kJ/m ²)	44	43	20	23	24	27	29	13
落錐衝撃強度(kJ/m ²)	23	20	10	24	10	20	18	30
引張伸び(%)	120	130	90	35	15	90	91	50
フローマーク外観	◎	○	△	◎	◎	○	×	○
ブツ外観	○	○	○	○	×	○	○	○
ウェルド外観	○	○	○	○	○	○	○	○

【0064】

【表9】

第8表の2

	実施例 5	実施例 8	比較例 5	実施例 7	比較例 6	実施例 8	比較例 7	比較例 8
曲げ弾性率 (MPa)	1450	1430	1450	1870	1730	2870	2550	2680
アイソット衝撃強度(kJ/m ²)	14	15	7	5	2	15	8	6
落錐衝撃強度(kJ/m ²)	34	33	15	3	1	18	4	2
引張伸び率 (%)	60	80	30	20	10	80	55	25
フローマーク外観	○	⊙	○	○	○	○	○	△
ブツ外観	⊙	⊙	○	○	○	○	××	○
ウエルド外観	○	○	○	○	○	○	×	×

【0065】

【発明の効果】本発明の各成分を混練1～3の方法によれば、高剛性、高衝撃性、高流動性、および良外観にすぐれたプロピレン系樹脂組成物が得られる。これに対して、比較例7が示すようにプロピレン重合体を重合装置で得る方法を用いた場合は、ブツによる表面外観が悪い。また、本発明の混練2と3法を用いて製造したプロピレン系樹脂組成物は、特に、ブツによる表面外観が一段とよくなり、伸び率や耐面衝撃性が向上するなどの利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法における一態様を示す図である。

【符号の説明】

1：二軸混練機（同方向）
2：スクリュウ

* 3：トップフィード

4：サイドフィード

5：ベント

6：ペレット

7：タンデム型混練機：二軸混練機（異方向）

8：スクリュウ

9：トップフィード

10：サイドフィード

11：ベント

12：混練された材料（熔融状態もしくは半熔融状態）

13：タンデム型混練機：単軸押出機

14：スクリュウ

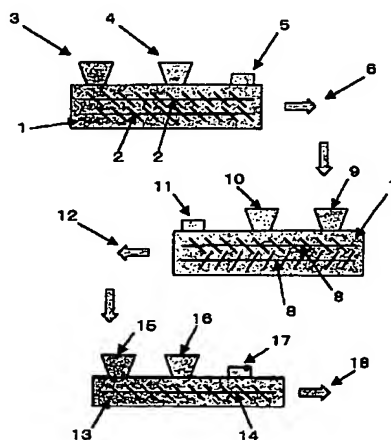
15：トップフィード

16：サイドフィード

17：ベント

* 18：ペレット

【図1】



(21)

特開 2 0 0 0 - 3 4 4 9 7 8

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 53:00
23:08
25:00)

識別記号

F I

ターム (参考)

(72)発明者 三橋 謙一
千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
(72)発明者 小幡 寛
千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

F ターム (参考) 4F070 AA15 AA16 AA18 AC13 AC14
AC15 AC16 AC22 AE01 FB04
FB06 FC05
4J002 BB053 BB121 BC033 BP021
BP022 DE076 DE106 DE136
DE146 DE236 DJ006 DJ016
DJ036 DJ056 DK006 DL006
FD016